

МАКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ЛИПИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНОГО ТОПЛИВА

А.Н. Иванкин¹

В.С. Болдырев²

Ю.Н. Жилин²

Г.Л. Олиференко²

М.И. Бабурина³

А.В. Куликовский³

aivankin@inbox.ru

veniamin_bk@mail.ru

iouri-jiline@yandex.ru

oliferenko2@inbox.ru

baburina2005@yandex.ru

kulikovsky@lenta.ru

¹ Мытищинский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, Мытищи,
Московская обл., Российская Федерация

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

³ ФГБНУ ВНИИ мясной промышленности им. В.М. Горбатова,
Москва, Российская Федерация

Аннотация

Экспериментально установлены кинетические закономерности протекания реакции трансэтерификации липидов низшими алкиловыми спиртами в присутствии катализаторов. Рассмотрены проблемы использования эфиров в зависимости от алкильного радикала для последующего применения в качестве добавок к моторным топливам. Показано, что липидное сырье с процентным содержанием основных фракций жирных кислот C_{14:0} 3,6; C_{16:0} 26,8; C_{16:1} 3,5; C_{18:0} 18,1; C_{18:1} 46,2; C_{18:2} 8,1 и суммой насыщенных жирных кислот 48,5 %, ненасыщенных 51,5 % последовательно может быть трансформировано в продукт при температуре 40...70 °C со скоростями 0,017...0,2 (масс. % · мин)⁻¹. Используемые кинетические уравнения позволяют описывать процесс алкоголиза животных ацилглицеридов одноатомным алифатическим спиртом. Результатом эксперимента является оптимизация технических показателей проведения синтеза моноалкиловых эфиров

Ключевые слова

Кинетика, алкоголиз ацилглицеридов, моноалкиловые эфиры, моторное топливо, химическая технология

Поступила в редакцию 19.09.2016
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

Введение. Развитие исследований в области химической технологии получения жидкого моторного топлива позволяет получать новые виды компонентов топлива из возобновляемого сырья [1, 2]. Несмотря на преобладание традиционных минеральных видов топлива на основе нефтепродуктов, поиск оптимальных схем получения биотоплива из возобновляемого сырья продолжается, в том числе для расширения сырьевой базы [3–5].

В настоящее время в качестве добавок к минеральному топливу используют два продукта: биоэтанол, вырабатываемый путем анаэробного брожения из отходов растительного сырья, образующихся в сельскохозяйственном производстве; биодизель, получаемый из растительного сырья, но путем превращения растительного масла, как правило, рапсового, в алкиловые эфиры жирных кислот переэтерификацией [2, 4, 6]. Наличие больших ресурсов масличных культур, а также их интенсивное культивирование в различных странах позволяет производить биодизель марок типа В100, а также смешанные виды моторных топлив с (20–50)%-ным содержанием алкиловых эфиров растительных жирных кислот [7].

Животные жиры могут рассматриваться в качестве перспективного сырья для получения высокоэнергоемких продуктов, которые могут быть использованы как в качестве добавок к минеральным видам топлива, так и самостоятельно в качестве эффективного топлива, например, для малых энергетических установок и сжигания в мини-котельных [8].

Липиды природного происхождения на 96...98 % представлены смесью триглицеридов формулы $\text{ROCH}_2\text{CH}(\text{OR})\text{CH}_2\text{OR}$ с R-алифатическими остатками жирных кислот [9, 10]. Химически такие триглицериды представляют собой глицерин, этерифицированный R-остатками $\text{C}_6\text{--C}_{24}$ жирных кислот [8, 11]. Согласно литературным данным, природное липидсодержащее сырье может быть трансформировано в свободные жирные кислоты, которые затем превращают в метиловые эфиры для последующего сжигания в технических устройствах. Этот процесс протекает с недостаточным выходом вследствие многостадийности и ингибирующего влияния примесей воды и биополимеров, содержащихся в сырье [8]. Поэтому процесс трансформации осуществляют в присутствии различных катализаторов [12–14], а также применяют дополнительное энергетическое воздействие [15].

Цель настоящей работы — адаптация многостадийной кинетической схемы превращения природных триглицеридов в моноалкиловые эфиры и установление оптимальных условий ведения процесса переэтерификации с использованием сложных сырьевых матриц на основе отходов переработки пищевого сырья.

Методика эксперимента. В качестве липидного сырья использовали технический непищевой жир, образующийся как побочный продукт на мясоперерабатывающих предприятиях с кислотным числом $\text{КЧ} \approx 4$ мг КОН/г. Жирнокислотный состав двух образцов сырья включал в себя (% от суммы липидов): $\text{C}_{4:0}$ 0,08 и 0,06; $\text{C}_{6:0}$ 0,1 и 0,07; $\text{C}_{8:0}$ 0,2 и 0,1; $\text{C}_{10:0}$ 0,14 и 0,1; $\text{C}_{12:0}$ 0,2 и 0,9; $\text{C}_{14:0}$ 1,9 и 3,2; $\text{C}_{15:0}$ 0,06 и 0,1; $\text{C}_{16:0}$ 25,1 и 25,4; $\text{C}_{17:0}$ 0,27 и 0,5; $\text{C}_{18:0}$ 13,9 и 15,3; $\text{C}_{19:0}$ 1,0 и 0,8; $\text{C}_{20:0}$ 0,3 и 0,2; $\text{C}_{22:0}$ 0,55 и 0,3; $\text{C}_{14:1}$ 0,08 и 0,3; $\text{C}_{15:1}$ 0,3 и 0,1; $\text{C}_{16:1}$ 2,44 и 2,9; $\text{C}_{17:1}$ 1,2 и 1,1; $\text{C}_{18:1 \text{ n9c}}$ 34,8 и 32,7; $\text{C}_{18:1 \text{ n9t}}$ 2,7 и 3,2; $\text{C}_{20:1}$ 0,7 и 0,5; $\text{C}_{22:1 \text{ n9}}$ 0,8 и 0,4; $\text{C}_{18:2 \text{ n6c}}$ 7,8 и 3,8; $\text{C}_{18:3 \text{ n6}}$ 1,3 и 0,6; $\text{C}_{18:3 \text{ n3}}$ 0,5 и 0,3; $\text{C}_{20:2}$ 0,2 и 0,1; $\text{C}_{20:3 \text{ n6}}$ 0,4 и 0,2; $\text{C}_{20:4 \text{ n6}}$ 1,2 и 1,6;

$C_{22:2}$ 0,4 и 0,2; $C_{22:6}$ пз 0,2 и 0,1. Содержание жира 92 и 94 %. Массовая доля свободных жирных кислот в липидной части сырья была на уровне 1,2 и 1,7 %.

Состав жирных кислот анализировали на газовом хроматографе 7890А с масс-селективным детектором 5975С *VLMSD Agilent Technologies* (USA) на капиллярной колонке *HP-Innowax* 30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм или *HP-5MS* 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм в обычных условиях [4, 9]. Для расчета содержания изомеров использовали автоматическую базу поиска и идентификацию данных хроматомасс-спектрометрии *NIST08 MS Library* с вероятностью соотнесения пиков более 65 %. Анализ состава смеси липидов проводили методом тонкослойной хроматографии в системе растворителей гексан–эфир–уксусная кислота 7:3:1. Расположение классов липидов (TG — триацилглицериды; DG — диацилглицериды; MG — моноацилглицериды; СЖК — свободные жирные кислоты; GL — глицерин) составляло: R_f TG — 0,9; R_f DG — 0,45; R_f MG — 0,15; R_f СЖК — 0,7 по условиям [8, 9].

Величину выхода эфиров жирных кислот определяли через 1...6 ч гидролиза. При исследовании кинетики реакцию трансэтерификации проводили в режимах, обеспечивающих кинетическую область протекания реакции за счет интенсивного перемешивания. Энергию активации процесса гидролиза определяли по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \exp(-E/(RT)),$$

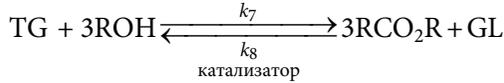
где k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. Кинетический расчет кривых осуществляли с применением методов математической статистики в соответствии с описанными ранее подходами [8, 16].

В работе были использованы следующие реактивы: метанол; этанол абсолютный (99,8 %); гидроксид калия; оксид кальция; макропористый анионит на основе сополимера стирола с дивинилбензолом в ОН-форме; серная кислота. Влияние температуры на превращение ацилглицеридов изучали с использованием добавки 1 % по массе катализатора, в качестве которого применяли СаО, КОН и анионит АМ-п в ОН форме и H_2SO_4 . Молярное соотношение спирта и обрабатываемого сырья составляло от 2:1 до 4:1. Диапазон значений температуры в эксперименте варьировался в пределах 40...70 °С. Количественный состав основных эфиров жирных кислот полученного биодизеля по данным газовой хроматографии, %: $C_{14:0}$ 3,6; $C_{16:0}$ 26,8; $C_{16:1}$ 3,5; $C_{18:0}$ 18,1; $C_{18:1}$ 46,2; $C_{18:2}$ 8,1. Сумма насыщенных этиловых эфиров — 48,5 %, ненасыщенных — 51,5 %.

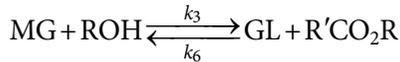
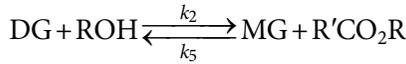
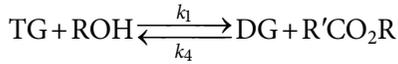
Физико-химические свойства полученных образцов алкиловых эфиров определяли по стандартным методикам [17, 18].

Обсуждение результатов. Развитие реакции трансэтерификации идет трехступенчато с промежуточным образованием диглицеридов и моноглицеридов и последующим образованием 1 моль глицерина и 3 моль эфиров жирных кислот [18–20].

Суммарно получим



По стадиям



где R', R — алкил C₆₋₂₄; k — константа скорости.

Каждая приведенная выше реакция является обратимой и для смещения реакции вправо, в сторону целевого продукта, использовали избыток спирта.

Эти реакции можно рассматривать как реакции псевдвторого порядка, которые могут быть описаны дифференциальными уравнениями [21]:

$$d[\text{TG}]/dt = -k_1[\text{TG}][\text{A}] + k_2[\text{DG}][\text{A}] - k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 + k_8[\text{A}][\text{GL}]^3;$$

$$d[\text{DG}]/dt = k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] - k_3[\text{DG}][\text{A}] + k_4[\text{MG}][\text{E}];$$

$$d[\text{MG}]/dt = k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] - k_5[\text{MG}][\text{A}] + k_6[\text{GL}][\text{E}];$$

$$d[\text{E}]/dt = k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] + k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] + k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{MG}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{GL}][\text{E}]^3;$$

$$d[\text{GL}]/dt = k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{GL}][\text{E}]^3,$$

где [A] — равновесная концентрация спирта ROH; [E] — равновесная концентрация эфиров R'CO₂R жирных кислот.

Скорость реакции второго порядка для триглицерида [TG] равна

$$-d[\text{TG}]/dt = k[\text{TG}]^2.$$

Следовательно, уровень конверсии триглицеридов пропорционален квадрату молярной концентрации триглицеридов. Интегрируя приведенные выше уравнения, получаем

$$k_{\text{TG}}t = 1/[\text{TG}] - 1/[\text{TG}_0];$$

$$k_{\text{DG}}t = 1/[\text{DG}] - 1/[\text{DG}_0];$$

$$k_{\text{MG}}t = 1/[\text{MG}] - 1/[\text{MG}_0],$$

где t — время реакции; TG_0 — начальная концентрация триглицеридов; DG_0 — начальная максимальная концентрация диглицеридов; MG_0 — исходная концентрация моноглицеридов.

Типичные кинетические кривые процесса трансэтерификации приведены на рис. 1. На начальной стадии реакции скорость образования этиловых эфиров значительна, затем конверсия субстрата снижается и достигает стационарного значения через 60 мин. Аналогичная зависимость наблюдается и при получении метиловых эфиров. Можно предположить, что реакция трансэтерификации является двухфазной. В первые 5–10 мин существуют фазы триглицеридов и спирта, далее происходит гомогенизация системы с последующим формированием двухфазной системы вследствие образования избытка глицерина. Этот эффект наблюдается визуально. Кривые накопления глицерина при этерификации метанолом и этанолом близки (рис. 1, а). Активность этанола в реакциях трансэтерификации природных жирных кислот ниже, чем в случае использования метанола [20]. Применение этанола для проведения процесса этерификации является оправданным ввиду токсичности метанола.

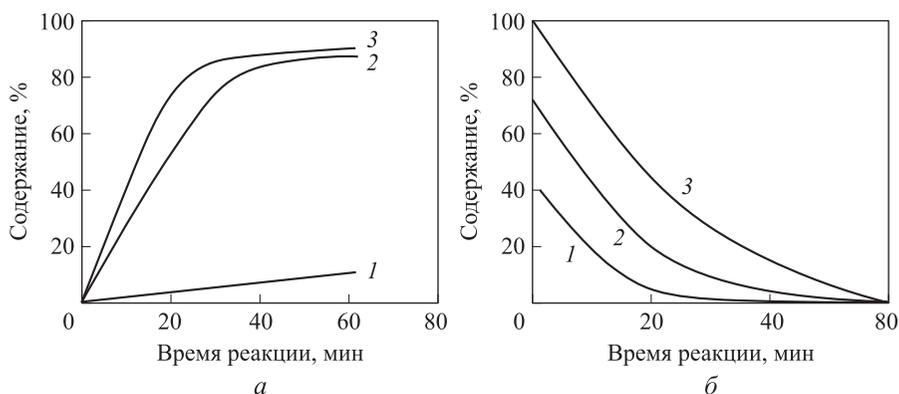


Рис. 1. Типичные кинетические кривые процесса трансэтерификации:

а — реакция трансэтерификации при температуре 70 °С и 1,5 % KOH (1 — глицерин; 2 — этиловые эфиры; 3 — метиловые эфиры); б — образование продуктов реакции во время трансэтерификации животного жира этанолом при температуре 70 °С и 1,5 % H_2SO_4 (1 — сырье с 40%-ным содержанием моноглицеридов; 2 — жир с 70%-ным содержанием диглицеридов; 3 — триглицериды жира)

Полученные значения кинетических констант представлены в табл. 1. При увеличении температурных режимов проведения реакции константа скорости образования продукта k увеличивается в порядке $k_{MG} > k_{DG} > k_{TG}$. Этот подход был использован для эмпирического определения энергии активации E .

Формализованная энергия активации процесса гидролиза три-, ди- и моноглицеридов в реакции трансэтерификации жиров составляла, кДж/моль:



Эксперименты показали, что конверсия липидов при более низкой температуре была затруднена в связи с повышением вязкости системы, что препятствует оптимальному растворению жировой фазы в спирте. Более высокие температурные параметры приводят к существенным потерям спирта из реакционной смеси, в связи с приближением к точке кипения. Оптимальным температурным диапазоном проведения реакции при использовании C_{1-3} алкилового спирта с максимальной конверсией ацилглицеридов является температура 60...70 °С.

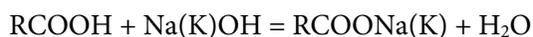
Таблица 1

Константы k скорости образования три- (TG), ди- (DG) и моноглицеридов (MG) при различных значениях температуры

Стадия процесса	Температура, °С	k , (масс % · мин) ⁻¹	Корреляционный коэффициент r
TG → DG	40	0,017	0,9863
	50	0,023	0,9965
	60	0,035	0,9821
	70	0,047	0,9901
DG → MG	40	0,035	0,9939
	50	0,05	0,997
	60	0,069	0,9859
	70	0,097	0,9675
MG → GL	40	0,11	0,973
	50	0,156	0,9617
	60	0,139	0,9861
	70	0,188	0,9838

Типичная хроматограмма содержания основных компонентов полученного биотоплива показана на рис. 2. Его источником является сырье животного происхождения и основные компоненты — этиловые эфиры стеариновой, олеиновой и пальмитиновой жирных кислот — характерные для этого вида сырья. В случае получения метиловых эфиров жирных кислот содержание основных пиков на хроматограмме является схожим.

Изучение влияния типа катализатора, в качестве которого использовали моно- (KOH) и дивалентную ($Ca(OH)_2$) щелочь, ионит в гидроксильной форме с основным звеном — $RC_6H_4N(CH_3)_3OH$ и серную кислоту, показало, что наиболее эффективно из щелочных катализаторов использование гидроксида калия. В сопоставимых условиях за 1 ч ведения процесса выход продукта — алкиловых эфиров жирных кислот — был при прочих равных условиях на 30...50 % выше. Конверсия сырья в продукт в присутствии анионита была сопоставима с использованием KOH, однако сочеталась с удобством отделения катализатора путем сепарирования. Применение гидроксидов в качестве катализатора имеет существенный недостаток — возможность параллельного образования мыла в виде солей жирных кислот по возможной параллельной реакции



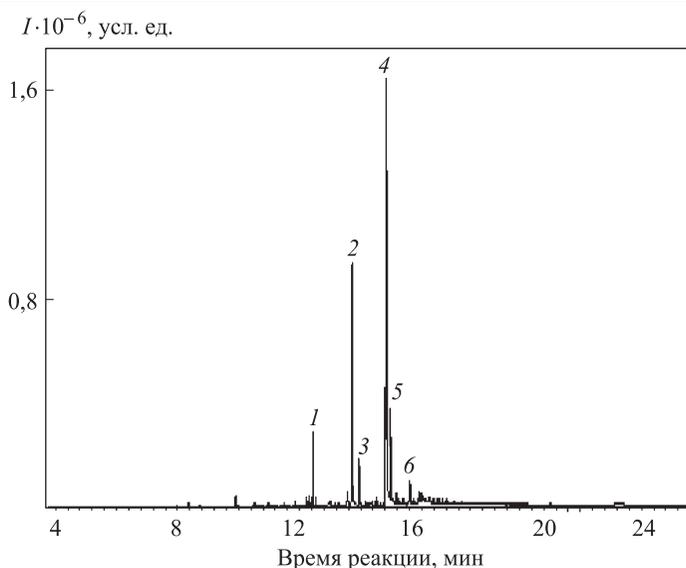


Рис. 2. Хроматограмма содержания основных компонентов в биотопливе:

1 — $C_{14:0}$; 2 — $C_{16:0}$; 3 — $C_{18:2\ n6}$; 4 — $C_{18:1}$; 5 — $C_{18:0}$; 6 — $C_{18:3\ n6}$

На возможность протекания такого процесса влияют различные примеси, содержащиеся в сырье. Поэтому для упрощения процесса и повышения выхода продукта целесообразно использовать серную кислоту.

Установлено, что при низкой концентрации катализатора, в частности 0,5 % КОН, наблюдается некоторое запаздывание конверсии триглицеридов в алкилжираты, после чего конверсия ускоряется. Процесс описывается S-образной кривой, что можно объяснить наличием двух фаз в реакционной смеси. Поскольку концентрация липидов в фазе спирта недостаточно высокая, в начале реакции имеет место ограничение массообмена. По мере развития реакции концентрация жира в фазе спирта увеличивается, что приводит к более высокой конверсии. При концентрации 0,5 % КОН времени на протекание реакции требуется более 60 мин. Заметных различий в конверсии триглицеридов в этиловые эфиры для 1 % и 1,5 % добавляемого КОН не наблюдалось, поэтому 1 % КОН или серной кислоты принят за оптимум для трансэтерификации.

Проведенные эксперименты по превращению жирового сырья в топливный продукт позволили установить оптимальную схему их получения в условиях пониженного параллельного омыления. Для этого 10 кг жирового сырья необходимо перемешивать при температуре 70 °С в течение 1 ч с 3 кг этанола и 0,3 кг серной кислоты H_2SO_4 , отстаивать полученную смесь в течение 1 ч без перемешивания для удаления образовавшегося в нижней части реактора глицерина с последующим двукратным повторением операций. По завершении процесса в смесь добавляли 5 % дистиллированной воды и продолжали процесс в течение 15 мин. Этот прием позволил ускорить дальнейшую очистку полученных эфиров. Затем смесь глицерина и метиловых (этиловых) эфиров подвергали отстаиванию при комнатной температуре в течение 1 ч, в результате чего глицерин

отделялся от алкиловых эфиров. Далее глицерин отделяли и проводили очистку полученных эфиров водой от примесей. При очистке эфиров в воде растворяются примеси: оставшийся глицерин, щелочь (кислота), избыток спирта, который затем может быть выпарен. Эфиры в воде нерастворимы. Для очистки использовали теплую воду, подкисленную уксусной кислотой. Очистку осуществляли в несколько этапов до полной чистоты эфиров с добавлением воды в соотношении 1:2. Полноту очистки определяли визуально по прозрачности водного слоя с контролем величины рН, которая должна быть равна 7,0. В конце операции после удаления водного слоя эфиры подвергали высушиванию путем нагрева смеси при температуре 70 °С в течение 30 мин. Такая схема позволяет получать продукт с выходом более 80...95 %.

Некоторые физико-химические характеристики полученных алкиловых эфиров из животного сырья приведены ниже. Видно, что температурный интервал сохранения жидкого состояния позволяет использовать полученные продукты в виде 100 % биодизеля в странах с жарким климатом. Целесообразно использовать полученные алкиловые эфиры в виде добавок к минеральным видам топлива. Исследования показали, что применяемое в настоящее время количество добавок в 10 % и 20 % (марки биодизеля В10 и В20) практически не изменяют температурные режимы эксплуатации жидкого топлива.

Свойства алкиловых эфиров жирных кислот, входящих в состав биодизеля

	Метилловые эфиры животного жира	Этиловые эфиры животного жира
Температура, °С:		
помутнения	14	15
застывания	4	5

Физико-химические свойства полученных образцов альтернативного топлива и минерального дизельного топлива приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства алкиловых эфиров жирных кислот и биодизеля*

Свойство	Метилловые эфиры животных жиров	Биодизельное топливо по Европейским требованиям EN 14214
Плотность при температуре $t = 20\text{ °С}$, кг/м ³	820...890	826
Кинематическая вязкость при температуре $t = 20\text{ °С}$, мм ² /с	3,5...7,0	3,8
Поверхностное натяжение при температуре $t = 20\text{ °С}$, Н/м	$30,5 \cdot 10^{-3}$	$27 \cdot 10^{-3}$
Цетановое число, не менее	40...50	45
Температура воспламенения, °С, не менее	70...90	60

Свойство	Метилловые эфиры животных жиров	Биодизельное топливо по Европейским требованиям EN 14214
Сера, %, не более	0,02	0,2
Зола, %, не более	0,02	0,02
Влага, %	Отсутствует	Отсутствует
Суммарное содержание глицерина, % (максимальное)	0,3	–
Теплота сгорания топлива, МДж/кг	35...40	42,5
* Изучение свойств продуктов осуществляли в Испытательном центре ВНИИМП.		

Согласно приведенным данным, биодизель на основе животных жиров имеет более высокую температуру вспышки, поэтому его использование является более безопасным. Содержание некоторых вредных примесей, в частности серы, достаточно низкое, в связи с чем применение биотоплива в виде алкиловых эфиров жирных кислот животного происхождения более экологично с позиции образования безопасных выхлопов при сгорании.

Закключение. Установлены некоторые особенности реакции трансэтерификации жиросодержащего сырья метиловым и этиловым спиртом в присутствии селективных катализаторов и последующего применения их в качестве компонентов биотоплива. Уточнения технологических параметров на основе кинетических уравнений позволяют оптимизировать процесс биотрансформации в биодизельное топливо.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Numerical study of a turbo-charged common-rail diesel engine fueled with various biodiesel blends* / C.C. Chou, P.S. Tzeng, G.J. Wang, Y.H. Su, C.J. Chiang, Y.Y. Ku // *Energy Procedia*. 2014. Vol. 61. P. 1146–1149. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.1042
2. *Gonçalves M., Rodrigues R., Galhardo T.S., Carvalho W.A. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste* // *Fuel*. 2016. Vol. 181. P. 46–54. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.04.083
3. *Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Состав и теплота сгорания биотоплив, получаемых из растительных масел* // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Естественные науки*. 2012. № 2. С. 65–80.
4. *Иванкин А.Н., Бабурин М.И., Горбунова Н.А., Неклюдов А.Д. Экологическая система получения биотоплива из липидсодержащих отходов сельскохозяйственного производства* // *Экологические системы и приборы*. 2008. № 6. С. 57–59.
5. *Eguchi S., Kagawa S., Okamoto S. Environmental and economic performance of a biodiesel plant using waste cooking oil* // *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 101. P. 245–250. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.04.008

6. *Bozbas K.* Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008. Vol. 12. No. 2. P. 542–552. DOI: 10.1016/j.rser.2005.06.001
7. *Горохов Д.Г., Бабурина М.И., Иванкин А.Н., Прошина О.П.* Жидкое биотопливо из растительного и животного сырья: технические и экономические аспекты // *Лесной вестник*. 2010. № 4. С. 74–78.
8. *German A.B., Nekliudov A.D., Ivankin A.N., Berdutin A.V.* The kinetics of hydrolysis of animal fat by pancreatic lipase // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2002. Vol. 38. Iss. 6. P. 604–608. DOI: 10.1023/A:1020714308557
9. *Ivankin A.N., Kulikovskii A.V., Vostrikova N.L., Chernuha I.M.* Cis and trans conformational changes of bacterial fatty acids in comparison with analogs of animal and vegetable origin // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2014. Vol. 50. Iss. 6. P. 668–674. DOI: 10.1134/S0003683814060052
10. *Agarwal A.K., Das L.M.* Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines // *J. Eng. Gas Turbines Power*. 2001. Vol. 123. Iss. 2. P. 440–447. DOI: 10.1115/1.1364522
11. *Meher L.C., Sagar D.V., Naik S.N.* Technical aspect of biodiesel production by transesterification — a review // *Renewal and Sustainable Energy Reviews*. 2006. Vol. 10. Iss. 3. P. 248–268. DOI: 10.1016/j.rser.2004.09.002
12. *Zakharov A.N., Zefirov N.S.* Catalytic behavior of copper (II) chelate complexes sterically held in zeolite large cavities and fixed on its outer surface by a topological anchor // *Russian Journal of General Chemistry*. 2009. Vol. 79. No. 12. P. 2563–2573. DOI: 10.1134/S1070363209120019
13. *Ionic liquids based on the imidazolium cation in platinum and titanium electropolishing / O. Lebedeva, G. Jungurova, D. Kultin, L. Kustov, et al.* // *Green Chemistry*. 2011. Vol. 13. Iss. 4. P. 1004–1008. DOI: 10.1039/C0GC00880J
14. *Formation of biopolymeric structures of wood at presence of Fe-containing nano particles / A.N. Ivankin, G.A. Gorbacheva, V.G. Sanaev, B.N. Ugolev, et al.* // *Scientific Israel–Technological Advantages*. 2015. Vol. 17. No. 3-4. P. 85–94.
15. *Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Синкевич В.В.* Звукохимические превращения хелатных и клатратных структур в поле низкочастотных акустических воздействий // *Доклады Академии наук*. 2015. Т. 462. № 4. С. 426–430. DOI: 10.7868/S0869565215160161
16. *Определение кинетических констант гидролиза кератинсодержащего сырья / А.Д. Неклюдов, А.В. Бердугина, А.Н. Иванкин, Б.С. Карпо, А.В. Осока* // *Прикладная биохимия и микробиология*. 1999. Т. 35. № 1. С. 49–54.
17. *Walker K.C.* Alternative fuels for transport — the future of agricultural biofuels. London: Pearson Professional Lim, 1996.
18. *Гончаренко Е.Е., Бадаев Ф.З., Голубев А.М.* Химическая кинетика и катализ. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. 48 с.
19. *Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях / В.А. Марков, С.Н. Девянин, В.Г. Семенов, А.В. Шахов, В.В. Багров.* М.: ООО НИЦ «Инженер», ООО «Онико-М», 2011. 536 с.
20. *Voosock D.G., Konar S.K., Mao V., Lee C., Buligan S.* Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1998. Vol. 75. Iss. 9. P. 1167–1172. DOI: 10.1007/s11746-998-0130-8

Иванкин Андрей Николаевич — д-р хим. наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой «Химия» Мытищинского филиала МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 141005, Московская обл., Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1).

Болдырев Вениамин Станиславович — канд. техн. наук, доцент, заместитель заведующего кафедрой «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Жилин Юрий Николаевич — канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Олиференко Галина Львовна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Бабурина Марина Ивановна — канд. биол. наук, доцент, ВНИИ мясной промышленности им. В.М. Горбатова (Российская Федерация, 109316, Москва, ул. Талалихина, д. 26).

Куликовский Андрей Владимирович — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, доцент, ВНИИ мясной промышленности им. В.М. Горбатова (Российская Федерация, 109316, Москва, ул. Талалихина, д. 26).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Иванкин А.Н., Болдырев В.С., Жилин Ю.Н., Олиференко Г.Л., Бабурина М.И., Куликовский А.В. Макрокинетическая трансформация природных липидов для получения моторного топлива // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2017. № 5. С. 95–108. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-5-95-108

MACROKINETIC TRANSFORMATION OF NATURAL LIPIDS FOR MOTOR FUELS PRODUCTION

A.N. Ivankin¹

V.S. Boldyrev²

Yu.N. Zhilin²

G.L. Oliferenko²

M.I. Baburina³

A.V. Kulikovskiy³

aivankin@inbox.ru

veniamin_bk@mail.ru

iouri-jiline@yandex.ru

oliferenko2@inbox.ru

baburina2005@yandex.ru

kulikovskiy@lenta.ru

¹ Mytishchi Branch of Bauman Moscow State Technical University, Mytishchi, Moscow Region, Russian Federation

² Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

³ V.M. Gorbатов All-Russian Meat Research Institute, Moscow, Russian Federation

Abstract

The study experimentally establishes kinetic laws of the lipid transesterification reaction by lower alkyl alcohols in the presence of catalysts. We discuss the problems of employing ethers depending on their alkyl radical for later use as motor fuel additives. We show that it is possible to sequentially transform lipid raw materials into a product at a temperature of 40...70 °C, the rates being 0.017...0.2 (mass % · min)⁻¹, when the raw material features the following percentages of main

Keywords

Kinetics, alcoholysis of acylglycerols, monoalkyl ethers, motor fuel, chemical engineering

fatty acid fractions: C_{14:0} — 3.6; C_{16:0} — 26.8; C_{16:1} — 3.5; C_{18:0} — 18.1; C_{18:1} — 46.2; C_{18:2} — 8.1, as well as the saturated fatty acid content of 48.5 % and non-saturated fatty acid content of 51.5 %. The kinetic equations we used make it possible to describe the process of alcoholysis of animal acylglycerols by monohydroxy aliphatic alcohol. The results of our experiment lead to optimising performance metrics of monoalkyl ether synthesis processes

Received 22.02.2017

© BMSTU, 2017

REFERENCES

- [1] Chou C.C., Tzeng P.S., Wang G.J., Su Y.H., Chiang C.J., Ku Y.Y. Numerical study of a turbo-charged common-rail diesel engine fueled with various biodiesel blends. *Energy Procedia*, 2014, vol. 61, pp. 1146–1149. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.1042
- [2] Gonçalves M., Rodrigues R., Galhardo T.S., Carvalho W.A. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. *Fuel*, 2016, vol. 181, pp. 46–54. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.04.083
- [3] Markov V.A., Nagornov S.A., Devyanin S.N. Composition and heat of combustion of bio-fuels produced from vegetable oils. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2012, no. 2, pp. 65–80 (in Russ.).
- [4] Ivankin A.N., Baburina M.I., Gorbunova N.A., Neklyudov A.D. The ecological system of production of a biofuel from oil containing waste of agriculture. *Ekologicheskie sistemy i pribory* [Ecological Systems and Devices], 2008, no. 6, pp. 57–59 (in Russ.).
- [5] Eguchi S., Kagawa S., Okamoto S. Environmental and economic performance of a biodiesel plant using waste cooking oil. *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 101, pp. 245–250. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.04.008
- [6] Bozbas K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, vol. 12, no. 2, pp. 542–552. DOI: 10.1016/j.rser.2005.06.001
- [7] Gorokhov D.G., Baburina M.I., Ivankin A.N., Proshina O.P. Liquid biofuels from vegetable and animal raw materials: Technical and economic aspects. *Lesnoy vestnik* [Forestry Bulletin], 2010, no. 4, pp. 74–78 (in Russ.).
- [8] German A.B., Nekliudov A.D., Ivankin A.N., Berdutina A.V. The kinetics of hydrolysis of animal fat by pancreatic lipase. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2002, vol. 38, iss. 6, pp. 604–608. DOI: 10.1023/A:1020714308557
- [9] Ivankin A.N., Kulikovskii A.V., Vostrikova N.L., Chernuha I.M. Cis and trans conformational changes of bacterial fatty acids in comparison with analogs of animal and vegetable origin. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2014, vol. 50, iss. 6, pp. 668–674. DOI: 10.1134/S0003683814060052
- [10] Agarwal A.K., Das L.M. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. *J. Eng. Gas Turbines Power*, 2001, vol. 123, iss. 2, pp. 440–447. DOI: 10.1115/1.1364522
- [11] Meher L.C., Sagar D.V., Naik S.N. Technical aspect of biodiesel production by transesterification — a review. *Renewal and Sustainable Energy Reviews*, 2006, vol. 10, iss. 3, pp. 248–268. DOI: 10.1016/j.rser.2004.09.002

[12] Zakharov A.N., Zefirov N.S. Catalytic behavior of copper (II) chelate complexes sterically held in zeolite large cavities and fixed on its outer surface by a topological anchor. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol. 79, iss. 12, pp. 2563–2573.

DOI: 10.1134/S1070363209120019

[13] Lebedeva O., Jungurova G., Kultin D., Kustov L., Zakharov A., Kalmikov K., Chernikova E., Krasovskiy V. Ionic liquids based on the imidazolium cation in platinum and titanium electropolishing. *Green Chemistry*, 2011, vol. 13, iss. 4, pp. 1004–1008. DOI: 10.1039/C0GC00880J

[14] Ivankin A.N., Gorbacheva G.A., Sanaev V.G., Ugolev B.N., Belkovskiy S.Yu., Olkhov Yu.A., Evdokimov Yu.M. Formation of biopolymeric structures of wood at presence of Fe-containing nano particles. *Scientific Israel–Technological Advantages*, 2015, vol. 17, no. 3-4, pp. 85–94.

[15] Fadeev G.N., Boldyrev V.S., Sinkevich V.V. Sonochemical transformations of chelate and clathrate structures in a low-frequency acoustic field. *Doklady Physical Chemistry*, 2015, vol. 462, no. 2, pp. 119–123. DOI: 10.1134/S0012501615060019

[16] Neklyudov A.D., Berdutina A.V., Ivankin A.N., Karpo B.S., Osoka A.V. Determination of kinetic constants of hydrolysis of keratin-containing raw material. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 1999, vol. 35, no. 1, pp. 40–43.

[17] Walker K.C. Alternative fuels for transport — the future of agricultural biofuels. London, Pearson Professional Lim, 1996.

[18] Goncharenko E.E., Badaev F.Z., Golubev A.M. Khimicheskaya kinetika i kataliz [Chemical kinetics and catalysis]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2012. 48 p.

[19] Markov V.A., Devyanin S.N., Semenov V.G., Shakhov A.V., Bagrov V.V. Ispol'zovanie rastitel'nykh masel i topliv na ikh osnove v dizel'nykh dvigatelyakh [The use of vegetable oils and fuels based on them in diesel engines]. Moscow, OOO NITs "Inzhener" Publ., OOO "Oniko-M" Publ., 2011. 536 p.

[20] Boocock D.G., Konar S.K., Mao V., Lee C., Buligan S. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1998, vol. 75, no. 9, pp. 1167–1172. DOI: 10.1007/s11746-998-0130-8

Ivankin A.N. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Deputy Head of Chemistry Department, Mytishchi Branch, Bauman Moscow State Technical University (1-ya Institutskaya ul. 1, Mytishchi, Moscow Region, 141005 Russian Federation).

Boldyrev V.S. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Deputy Head of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Zhilin Yu.N. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Oliferenko G.L. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Baburina M.I. — Cand. Sc. (Biol.), Assoc. Professor, V.M. Gorbатов All-Russian Meat Research Institute (Talalikhina ul. 26, Moscow, 109316 Russian Federation).

Kulikovskiy A.V. — Cand. Sc. (Eng.), Leading Research Scientist, Assoc. Professor, V.M. Gorbato All-Russian Meat Research Institute (Talalikhina ul. 26, Moscow, 109316 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Ivankin A.N., Boldyrev V.S., Zhilin Yu.N., Olfierenko G.L., Baburina M.I., Kulikovskiy A.V. Macrokinetic Transformation of Natural Lipids for Motor Fuels Production. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2017, no. 5, pp. 95–108. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-5-95-108



В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана
вышло в свет учебное пособие авторов
В.С. Зарубина, Г.Н. Кувыркина, И.В. Станкевича

**«Математические модели
прикладной механики»**

Изложены основы построения и анализа математических моделей механических систем, идейное ядро которых составляют математические модели стержней, пластинок и оболочек, что позволяет строить адекватные математические модели в виде совокупности соотношений, достаточно полно и точно отражающих свойства и поведение сложных конструктивных элементов современного технологического оборудования и машиностроения.

По вопросам приобретения обращайтесь:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
+7 (499) 263-60-45
press@bmstu.ru
www.baumanpress.ru